

**Abstract of JP2001120984**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a controlling method for efficiently and stably operating a gaseous phase oxidation reaction system for a hydrocarbon having a process of recovering the unreacted hydrocarbon and circulating the same to a reactor.

**SOLUTION:** The control method for the gaseous phase oxidation reaction system has the reactor to be supplied with raw materials containing the hydrocarbon, oxygen and air or on inert gas, a separator coupled to this reactor and a recycling loop for returning the effluent from the separator to the reactor, and the total flow rate of the reactor inlet or the discharge flow rate from the reactor or the separator is controlled by changing the flow rate of the air or the inert gas to be supplied to the gaseous phase oxidation reaction system and further the oxygen concentration in the effluent from the reactor and/or the separator is controlled by changing the flow rate of the oxygen supplied to the gaseous phase oxidation reaction system.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-120984

(P2001-120984A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	J 4 G 0 7 5
G 0 5 B 11/32		G 0 5 B 11/32	A 5 H 0 0 4
G 0 5 D 21/02		G 0 5 D 21/02	5 H 3 0 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-230226 (P2000-230226)  
(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-228958  
(32) 優先日 平成11年8月13日 (1999.8.13)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72) 発明者 ランディ エム ミラー  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 サウザ  
ンド オークス チューペロウッド コー  
ト 855  
(72) 発明者 沢木 至  
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島事業所内  
(74) 代理人 100070600  
弁理士 横倉 康男

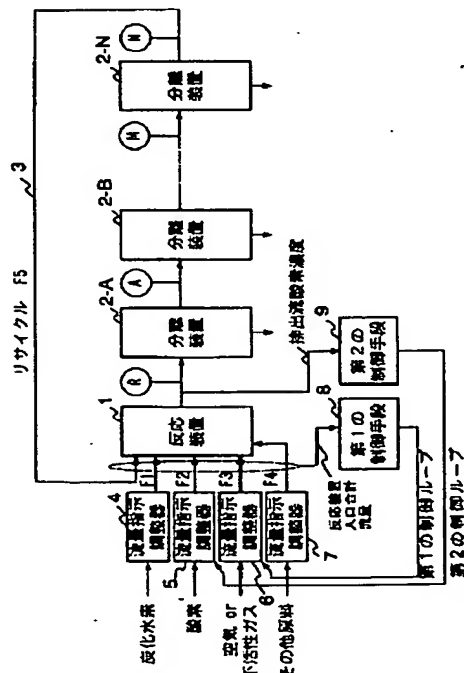
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相酸化反応システムの制御方法及び制御装置

(57) 【要約】

【課題】 未反応の炭化水素を回収して反応器に循環させるプロセスを有する炭化水素の気相酸化反応システムを効率的かつ安定に運転するための制御方法を提供する。

【解決手段】 炭化水素、酸素及び空気或いは不活性ガスを含む原料が供給される反応装置と該反応装置に結合された分離装置と分離装置からの排出流を反応装置に戻すリサイクルループを有する気相酸化反応システムの制御方法であって、反応装置入口の合計流量或いは反応装置又は分離装置からの排出流量を、気相酸化反応システムに供給する空気又は不活性ガスの流量を変更することで制御し、さらに、反応装置及び／又は分離装置からの排出流中の酸素濃度を、気相酸化反応システムに供給する酸素の流量を変更することにより制御することを特徴とする制御方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素、酸素、及び空気あるいは不活性ガスを含む原料が供給される少なくとも一つの反応装置と、該反応装置に結合された一つ又はそれ以上の分離装置と、いずれか一つ以上の分離装置からの排出流を供給流の一部として反応装置に戻すリサイクルループとを備えた気相酸化反応システムの制御方法であって、反応装置入口の合計流量あるいは該反応装置からの排出流量と、上記一つ又はそれ以上の分離装置の各段のいずれか一つ以上からの排出流量との一方あるいは双方を、  
10 気相酸化反応システムへ供給する空気又は不活性ガスの流量を変更することにより所望値に制御し、さらに反応装置からの排出流と、上記一つ又はそれ以上の分離装置の各段のいずれかからの排出流との一方あるいは双方における酸素濃度を、気相酸化反応システムへ供給する酸素の流量を変更することにより所望値に制御する、ことを特徴とする気相酸化反応システムの制御方法。

【請求項 2】 炭化水素、酸素、及び空気あるいは不活性ガスを含む原料が供給される少なくとも一つの反応装置と、該反応装置に結合された一つ又はそれ以上の分離装置と、いずれか一つ以上の分離装置からの排出流を供給流の一部として反応装置に戻すリサイクルループとを備えた気相酸化反応システムの制御装置であって、  
反応装置入口の合計流量あるいは該反応装置からの排出流量と、上記一つ又はそれ以上の分離装置の各段のいずれか一つ以上からの排出流量との一方あるいは双方を、  
気相酸化反応システムへ供給する空気又は不活性ガスの流量を変更することにより所望値に制御する第 1 の制御手段と、  
30 反応装置からの排出流と、上記一つ又はそれ以上の分離装置の各段のいずれかからの排出流との一方あるいは双方における酸素濃度を、気相酸化反応システムへ供給する酸素の流量を変更することにより所望値に制御する第 2 の制御手段と、を有することを特徴とする気相酸化反応システムの制御装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、気相酸化反応システムの制御方法及び制御装置に関するものであり、触媒の存在下で、炭化水素と酸素含有ガスとを反応させる気相酸化反応システムを安定に運転可能にする制御技術を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 触媒の存在下で、炭化水素及び酸素含有ガスを反応させる気相酸化反応としては、例えば炭化水素の接触酸化方法があり、炭素数 4 の炭化水素の酸化による無水マレイン酸の製造や、炭素数 3 の炭化水素のアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造、エチレンのオキシクロリネーションによる二塩化エチレンの製造など

が広く知られている。近年、これらの気相酸化反応において、目的とする生成物を効率的に生産するために、反応装置での炭化水素の転化率を低く抑えることで生成物への選択率を向上させる一方で、未反応の炭化水素を回収して反応装置に循環させるリサイクル法が提案されている。

【0003】 しかしながら、従来のプロセスでは、例えば反応成績が変化した時に、反応条件（各ガスの流量や、温度、圧力、触媒量）をそれぞれ単独で制御することにより、安定に運転を継続することができたが、リサイクルプロセスの場合は、反応装置を出たガスが再び分離装置等を経由して最終的に反応装置に戻るために、例えば反応成績が変化した時に従来のような反応条件制御を行なおうとしても、リサイクルガスの流量や組成が反応条件の変更の影響で変化するために、そのままでは定常な状態に落ち着くことはなく、結果として酸化反応を安定に継続することが困難であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、未反応の炭化水素を回収して反応装置に循環させるリサイクルプロセスを有する炭化水素の気相酸化反応システムを、効率的かつ安定に運転するための制御方法及び制御装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リサイクルプロセスを有する炭化水素の気相酸化反応システムにおいて、反応装置入口の合計流量を直接あるいは間接に制御するために供給原料の合計流量や排出流量の変化を検出して空気又は不活性ガスの供給流量操作を行なう第 1 の制御系と、反応装置からの排出ガス組成を所望値に制御するために排出流の酸素濃度の変化を検出して酸素の供給流量操作を行なう第 2 の制御系とを並行して設けることにより、システムの効率的かつ安定な運転を可能にするものである。

【0006】 本発明の要旨とするところは、炭化水素、酸素、及び空気あるいは不活性ガスを含む原料が供給される少なくとも一つの反応装置と、該反応装置に結合された一つ又はそれ以上の分離装置と、いずれか一つ以上の分離装置からの排出流を供給流の一部として反応装置に戻すリサイクルループとを備えた気相酸化反応システムにおいて、反応装置入口の合計流量あるいは該反応装置からの排出流量と、上記一つ又はそれ以上の分離装置の各段のいずれか一つ以上からの排出流量の一方あるいは双方を、気相酸化反応システムへ供給する空気又は不活性ガスの流量を変更することにより所望値に制御し、さらに反応装置からの排出流と、上記一つ又はそれ以上の分離装置の各段のいずれかからの排出流との一方あるいは双方における酸素濃度を、気相酸化反応システムへ供給する酸素の流量を変更することにより所望値に制御する構成にある。

【0007】図1に、本発明を適用した気相酸化反応システムの概要構成を示す。以下、図1に基づき本発明の詳細を説明する。図1の気相酸化反応システムは、少なくとも一つの反応装置1と、一つ又はそれ以上の分離装置2-A～2-Nと、リサイクルループ3とを有する。反応装置1に供給される炭化水素、酸素、空気あるいは不活性ガス及びその他の気相原料の新規供給分は、それぞれ流量指示調整器4、5、6、7で流量F1、F2、F3、F4に調整される。また図示省略されているが、反応装置1には触媒を存在させている。

【0008】反応装置1からの反応生成物や副生成物、あるいは不要成分は、分離装置2-A～2-Nのそれぞれから任意に取り出されあるいは除去される。R点は反応装置1からの排出流、A点は第一番目の分離装置2-Aからの排出流、…、N点は第N番目の分離装置2-Nからの排出流を示す。最終又は第N番目の分離装置2-Nからの排出流は、供給流の一部としてリサイクルループ3を介して反応装置1にリサイクルされる。このリサイクル流量はF5で表わされる。

【0009】本発明のシステム制御方法によれば、図1にそれぞれ第1の制御手段8と第2の制御手段9を介するように示されている第1と第2の少なくとも2つの制御ループが設けられる。第1と第2の制御手段8、9としては、どのようなタイプのPID (proportional-integral-derivative) 制御装置でも、またどのような種類のフィードバック型制御装置でも或いはどのような種類のフィードフォワード型制御装置でもよい。

【0010】まず制御手段8を用いる第1の制御では、反応装置1の入口の合計流量 ( $F1 + F2 + F3 + F4 + F5$ ) 又はR点～N点のいずれか一つ以上の排出流量の一方あるいは双方を検出して、その値が所望の設定値に等しくなるように反応装置1へ供給する空気又は不活性ガスの流量F3を変更する。反応装置入口の合計流量とR点～N点のいずれか一つ以上の排出流量の双方で制御する場合は、各検出値の加重平均その他の適切な評価関数を作成して使用する。

【0011】第1の制御手段8を用いて反応装置入口の合計流量を制御する場合には、反応装置1へ供給される全てのガスの流量をそれぞれ通常用いられる各種の流量計で連続的に測定し、それらの合計流量 ( $F1 + F2 + F3 + F4 + F5$ ) が所望値に保たれるように、反応装置1への空気又は不活性ガスの供給流量F3を通常用いられる流量調節弁等の手段により制御する。図示されている流量指示調整器4～7は、それぞれ流量測定及び流量調節の各手段を備えている。図1に示されている例では、反応装置入口の合計流量が測定される。第1の制御手段8は、反応装置入口の合計流量が設定値に対して増大するときは流量指示調整器6を制御して空気又は不活性ガスの流量F3を低下させ、反応装置入口の合計流量

が所望値に保たれるようにする。

【0012】また図1の場合とは異なり、第1の制御手段8がR点～N点のいずれか、例えばM点の排出流量を制御する場合には、M点の流量が所望値に保たれるように流量指示調整器6を制御して空気又は不活性ガスの流量F3を変更する。例えば、M点の流量が設定値に対して減少するときは、空気又は不活性ガスの流量F3を増加させる方向に制御して、M点の流量を所望値に保つ。

【0013】次に制御手段9を用いる第2の制御では、第2の制御手段9が、R点～N点のいずれか一つ以上の排出流中の酸素濃度を検出して流量指示調整器5を制御し、検出される酸素濃度値が所望の設定値に等しくなるように反応装置1へ供給する酸素の流量F2を変更する。ここで、R点～N点の複数点について酸素濃度を検出し制御する場合は、各検出値の加重平均その他の適切な評価関数を作成して使用する。反応システムへの各供給ガス流量、反応装置もしくは分離装置からの排出ガス流量、或いはリサイクル流量は、差圧式流量計、渦式流量計、コリオリ式流量計、面積式流量計等の通常用いられているガス流量測定手段により測定される。反応装置あるいは分離装置からの排出流中の酸素濃度は、各種オンライン酸素計や酸素濃度を測定出来る分析計等の通常用いられている酸素濃度測定手段により測定される。しかし、ガスクロマトグラフのような非連続の分析手段を用いるよりは、連続的に濃度を測定できる手段を用いることが望ましい。分離装置は、反応装置又は分離装置からの反応生成物、副生成物あるいは不要成分を分離するものであってもよいし、また、反応装置又は分離装置からの排出流を2つ以上の流れに分離するものであってもよい。分離装置としては、吸収分離装置、凝縮分離装置、吸着分離装置、蒸留分離装置等、通常公知の分離装置を用いることができる。

【0014】図1に示されている第2の制御ループの例では、反応装置1からの排出流中の酸素濃度が測定される。第2の制御手段9は、測定された酸素濃度値が所望値となるように、流量指示調整器5により反応装置1に供給する酸素の流量F2を変更させる。例えば、反応装置1からの排出流中の酸素濃度が低下したときには、流量指示調整器5を制御して反応装置1への酸素供給流量F2を増加させ反応装置1からの排出流中の酸素濃度が所望値に保たれるようにする。炭化水素、酸素、空気又は不活性ガス等を含む原料ガスは、反応装置又は分離装置へ直接供給されてもよいし、分離装置への供給流あるいは分離装置からの排出流に供給されてもよい。

【0015】本発明は、触媒の存在下で、炭化水素及び酸素含有ガスを反応させる気相酸化反応、例えばブタン、ブテン、ブタジエンなどの炭素数4の炭化水素の酸化による無水マレイン酸の製造、プロパン、プロピレンなどの炭素数3の炭化水素のアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造、エチレンのオキシクロロネーションに

よる二塩化エチレンの製造に適用される。

【0016】無水マレイン酸を製造する場合、原料には、炭化水素としてブタン、ブテン、ブタジエン等の炭素数4の炭化水素類が、また酸素含有ガスとして空気、酸素が富化された空気及び酸素もしくはそれらの混合ガスが、そして不活性ガスとして窒素、二酸化炭素等が、通常用いられる。触媒としてはバナジウム及びリンを主要構成元素とする複合酸化物（バナジウム—リン系複合酸化物）を活性成分とするものであり、中でもピロリン酸ジバナジルを活性成分とするものが特に好ましい。

【0017】このような触媒は、例えば、Chem. Rev. 88, 55~80頁（1988）、特開昭59-95933号公報、米国特許第4,472,527号明細書、米国特許第4,520,127号明細書等に記載された方法で製造することができる。反応は、流動床反応器又は固定床反応器を用いることができ、通常300~600℃で反応させる。反応器から流出する反応生成ガス中には、通常、無水マレイン酸の他に、未反応の酸素及び原料炭化水素、並びに副生する一酸化炭素、二酸化炭素、水、その他の反応生成物等が含まれている。反応器から流出する反応生成ガスからの無水マレイン酸の回収は、通常、反応生成ガスと有機溶媒あるいは水性溶媒とを接触させて無水マレイン酸を該溶媒中に捕集し、該溶媒から無水マレイン酸を回収することにより行われる。

【0018】アクリロニトリルを製造する場合、原料には、炭化水素としてプロパン、プロピレン等の炭素数3の炭化水素類が、またアンモ酸化原料としてアンモニアが、酸素含有ガスとして空気、酸素が富化された空気及び酸素もしくはそれらの混合ガスが、そして不活性ガスとして窒素、二酸化炭素等が、通常用いられる。触媒としては、V-Sb系酸化物触媒、V-Sb-W系酸化物触媒、V-Sb-Sn-Cu-Bi系酸化物触媒、V-Sb-Sn-Cu-Te系酸化物触媒、Sb-Sn系酸化物触媒、As-Sn系酸化物触媒、Mo-Sn系酸化物触媒、V-Cr系酸化物触媒、Mo-Bi-Fe-Al系酸化物触媒、Mo-Cr-Te系酸化物触媒、Mo-Bi-Cr系酸化物触媒、Cr-Sb-W系酸化物触媒、Mo-Sb-W系酸化物触媒、Mo-Bi-Cr-Nb系酸化物触媒、Mo-V-Te系酸化物触媒、Mo-V-Sb系酸化物触媒などを用いることができるが、特にモリブデン、バナジウム、およびテルルまたはアンチモンのうちの少なくとも一方の元素を必須成分とする複合金属酸化物触媒が用いられる。例えば、モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素（Xはテルルおよびアンチモンのうちの少なくとも1種、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、ゲルマニウム、希土類元素、

アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる群から選ばれた1種以上の元素を示す）を必須成分とする複合金属酸化物触媒が好ましい。特に、これら触媒構成元素の存在割合が、下記式

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0 \leq r_Y < 0.5$$

【0019】（ただし、 $r_{Mo}$ 、 $r_V$ 、 $r_X$ 、 $r_Y$ は酸素を除く上記必須成分の合計に対する $Mo$ 、 $V$ 、 $X$ および $Y$ のモル分率を表わす）で表されるものが好ましい。このような触媒は、特開平2-257号公報、特開平5-148212号公報、特開平5-208136号公報、特開平6-279351号公報、特開平9-157241号公報等に記載された方法で製造することができる。反応は、流動床反応器又は固定床反応器を用いることができるが、反応温度の制御のし易い流動床反応器を用いることが好ましい。反応温度は通常、200~500℃である。反応は減圧下でも加圧下でも行いうるが、通常は常圧から0.2MPaGの範囲で行われる。

【0020】反応器から流出する反応ガス中には、通常、アクリロニトリルの他に、未反応の酸素、原料炭化水素、アンモニア、並びに副生するアクリル酸、オレフィン類、一酸化炭素、二酸化炭素、その他の反応生成物等が含まれている。通常、反応生成ガスからのアクリル酸の分離は、通常、反応生成ガスを硫酸水溶液で洗浄して未反応アンモニアを除去し、次いで水で洗浄することによりアクリロニトリルやアクリル酸を主要液として回収することにより行われる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。図2に、本発明の一実施例による気相酸化反応システムの構成を示す。図2中に参照番号1~9で示される要素は、図1中の同一参照番号の要素に対応している。また図2に制御装置10として示されている要素は、第1の制御手段8と第2の制御手段9の各機能を有するハードウェアの制御装置を表わしているが、必ずしも単一の装置である必要はない。第1の制御手段8と第2の制御手段9の内部には主要な処理内容がフローで示されている。制御装置10は、どのような種類のPID制御装置でもフィードバック制御装置でもよい。

【0022】図2に示すシステムの主要な構成と動作は、図1のシステムと同様であり、一つの反応装置1と、一つ又はそれ以上の分離装置2-A~2-Nと、リサイクルループ3からなり、反応装置1には、炭化水素、酸素、空気あるいは不活性ガス、及びその他の気相原料の新規供給分が供給される。反応装置1からの反応生成物、副生成物、及び不要成分は、分離装置によって

取り出され、あるいは除去される。R点には反応装置1からの排出流があり、A点には分離装置2-Aからの排出流があり、以下同様にしてN点には分離装置2-Nからの排出流がある。最終のN点の排出流は、供給流の一部として反応装置1にリサイクルされる。第1の制御手段8と第2の制御手段9は、それぞれ制御変数(CV)と操作変数(MV)を有している。

【0023】第1の制御手段8は、制御変数(CV)に、反応装置入口の合計流量又はR点～N点のいずれか1つ以上の点の排出流量をとることができる。流量は、質量流量、モル流量、体積流量等通常用いられる流量であればよい。図示の例では、第1の制御手段8は、反応装置1からの排出流量をR点で取り込み、対応する予め設定されている排出流量の目標値と比較して偏差を検出し、検出した偏差量に応じて空気又は不活性ガスの供給流量に対する操作値を演算し、操作変数(MV)として流量指示調整器6へフィードバックする。流量指示調整器6は、入力された操作変数(MV)の値に基づいて、反応装置1へ供給する空気又は不活性ガスの流量F3を調整する。

【0024】第2の制御手段9は、制御変数(CV)に、R点～N点のいずれか1つ以上の点の排出流中の酸素濃度をとることができる。図示の例では、反応装置1からの排出流をR点で取り出して酸素濃度を測定し、測定結果の酸素濃度と予め設定されている酸素濃度の目標値とを比較して偏差を検出し、その偏差量に応じて反応装置1への酸素供給流量に対する操作値を演算し、流量指示調整器5に送って変更を指示する。流量指示調整器5

5は、指示された操作値に基づいて反応装置1への酸素供給流量F2を変更する。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、反応装置入口の合計流量を直接もしくは間接的に調整することにより、各分離装置への供給流量および各分離装置からの排出流量を所望値に保つことが可能となる。更に、反応装置出口の酸素濃度を直接もしくは間接的に調整することにより、結果的に反応装置入口のガス組成を所望値に保つことが可能となる。これにより、反応装置内の反応を安定化させることが容易となり、反応転化率、主製品選択率が安定すると共に、製品や反応生成物の分離回収装置の運転の安定化も容易となることにより、リサイクルループを備えた気相酸化反応システム全体の安定運転が可能となる。

【図面の簡単な説明】

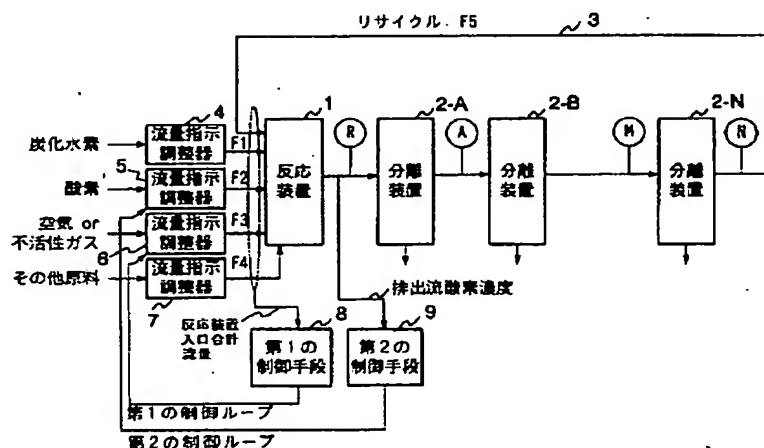
【図1】本発明による気相酸化反応システムの基本構成図である。

【図2】本発明の気相酸化反応システムの一実施例構成図である。

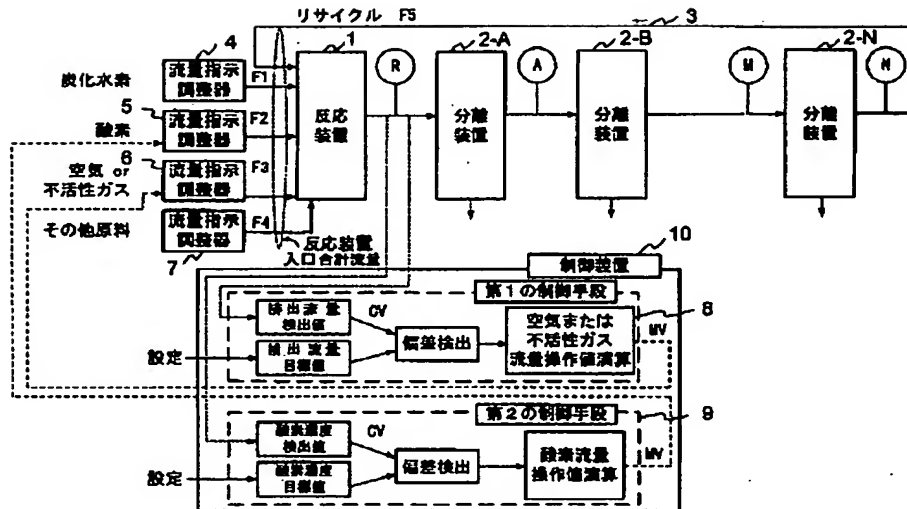
【符号の説明】

- 1 反応装置
- 2-A～2-N 分離装置
- 3 リサイクルループ
- 4～7 流量指示調整器
- 8 第1の制御手段
- 9 第2の制御手段
- 10 制御装置

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 井原 達也  
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島事業所内

Fターム(参考) 4C075 AA03 AA62 BA01 BA06 BD12  
DA01 DA12 DA13  
5H004 GA08 GA34 GB02 HA02 HA04  
HA16 HB02 HB04 JA23 JB08  
JB09 JB20 KA71  
5H309 AA02 BB03 BB12 CC05 CC07  
DD08 DD16 EE04 FF01 GG03  
JJ06